

SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent number: JP2000123815
Publication date: 2000-04-28
Inventor: TAKEDA MASAAKI; NISHIURA EIICHI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- **international:** H01M2/16; D04H3/00; H01M2/18
- **european:**
Application number: JP19980289565 19981012
Priority number(s): JP19980289565 19981012

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000123815

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte batter separator capable of coping well with the thinning of a separator, having high smoothness, easily miniaturizable and having a high performance.

SOLUTION: This nonaqueous electrolytic battery separator is made of a melt blow nonwoven fabric mainly composed of polyphenylene sulfide, having a mean fiber diameter, 1.0 to 6 μ m. The unit weight of the nonwoven fabric is 15 to 80 g/m², and the quantity of airflow is 1 to 20 cc/sec-cm². As a result, the nonaqueous electrolyte secondary battery separator has a high function including an electrolyte holding capacity or strength, and can be thinned to provide a miniaturized battery with high capacity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-123815

(P 2000-123815A)

(43) 公開日 平成12年4月28日(2000.4.28)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|-----------|------------|
| H01M 2/16 | | H01M 2/16 | P 4L047 |
| D04H 3/00 | | D04H 3/00 | D 5H021 |
| H01M 2/18 | | H01M 2/18 | R |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全4頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-289565 | (71) 出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 平成10年10月12日(1998.10.12) | (72) 発明者 | 武田 正明 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 | 西浦 栄一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | Fターム(参考) | 4L047 AA26 AB03 AB07 CA19 CB01 CB08 CC12 5H021 BB01 BB02 CC02 EE02 HH00 HH03 HH05 |

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、セパレータの薄膜化に十分対応できる上に、平滑性に優れ、小型化しやすく、かつ、高性能の優れた非水電解液電池セパレータを提供せんとするものである。

【解決手段】 本発明の非水電解液電池セパレータは、ポリフェニレンサルファイドを主成分とする、平均繊維径が1.0 μm 以上6 μm 以下であるメルトブロー不織布であって、該不織布の目付が15 g/m^2 以上80 g/m^2 以下で、かつ、通気量が1 $\text{cc}/\text{秒} \cdot \text{cm}^2$ 以上20 $\text{cc}/\text{秒} \cdot \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンサルファイドを主成分とする、平均繊維径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下であるメルトブロー不織布であって、該不織布の目付が $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $80\text{g}/\text{m}^2$ 以下で、かつ、通気量が 1 以上 $20\text{cc}/\text{秒}\cdot\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする非水電解液電池セパレータ。

【請求項2】 該不織布が、二次電池用として、 $15\sim 50\mu\text{m}$ の範囲の厚みで、かつ、目付が $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $80\text{g}/\text{m}^2$ 以下のものを使用することを特徴とする請求項1記載の非水電解液セパレータ。

【請求項3】 該不織布が、一次電池用として、 $50\sim 150\mu\text{m}$ の範囲の厚みで、かつ、目付が $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $80\text{g}/\text{m}^2$ 以下のものを使用することを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液セパレータ。

【請求項4】 該不織布が、加熱加圧処理による平滑化処理が施されているものである請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液電池セパレータ。

【請求項5】 該不織布の引張強度が、 $0.5\text{kg}/5\text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液電池セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、小型化しやすく、かつ、高性能の優れた非水電解液電池セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、非水電解液電池セパレータとしては、たとえば、特開平6-325747号公報で提案されているように、極限粘度が $5\text{dl}/\text{g}$ 以上の高分子量ポリエチレンからなる微多孔膜や、特開平3-105851号公報で提案されているように、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量/数平均分子量が10から300であるポリエチレンとの組成物からなる微多孔膜などの如き、ポリオレフィンの微多孔膜が用いられてきた。

【0003】一方、製造のしやすさ、品質の安定性から、ポリオレフィン不織布を用いたセパレータが開発されてきている（特開平5-74442号公報、特開平5-335005号公報など）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、かかるポリオレフィン微多孔膜によるセパレータには、製造工程が煩雑でコスト高になる上に、機械的強度が弱いため、電極と一緒に巻き回すあるいは積層して電池を製造する際にセパレータが突き破れたり、裂けてしまうといった問題があった。

【0005】また、ポリオレフィン不織布を用いたセパレータは、前記微多孔膜と比べて厚みの変動が大きく、電極との密着性に劣り、十分な体積の電極を組み込めな

いために、電池としての十分な性能が得られないといった問題があった。さらには、かかる電池の小型化・高性能化を進めるとき、セパレータの薄膜化が不可欠の要件となるために、かかる不織布では該要件を満足することができないばかりか、厚みむらや耐熱性が十分でないという問題があった。

【0006】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、セパレータの薄膜化に十分対応できる上に、平滑性に優れ、小型化しやすく、かつ、高性能の優れた非水電解液電池セパレータを提供せんとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の非水電解液電池セパレータは、ポリフェニレンサルファイドを主成分とする、平均繊維径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下であるメルトブロー不織布であって、該不織布の目付が $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $80\text{g}/\text{m}^2$ 以下で、かつ、通気量が $1\text{cc}/\text{秒}\cdot\text{cm}^2$ 以上 $20\text{cc}/\text{秒}\cdot\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、かかる課題、セパレータの薄膜化に十分対応できる上に、平滑性に優れ、小型化しやすく、かつ、高性能の優れた非水電解液電池セパレータについて、鋭意検討し、ポリフェニレンサルファイドを用いて、これをメルトブロー法にて不織布を作製してみたところ、繊維の太さ、目付および通気量の特定の関係を満足するものが、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0009】本発明における非水電解液電池セパレータは、ポリフェニレンサルファイドを主成分とするメルトブロー不織布を主体としてなることが重要である。すなわちかかるポリフェニレンサルファイドのメルトブロー不織布は、薄膜化しても、電解液の透過に十分な通液性を有し、かつ、平滑性にも優れ、小型化しやすい上に小型化しても高性能を維持しているという優れた特徴を有することを究明したものである。

【0010】本発明で言うポリフェニレンサルファイドとは、構成単位の90モル%以上が[C, H, S]で構成される重合体であり、耐熱性、耐薬品性に優れていることが知られている。

【0011】本発明で用いられるメルトブロー不織布の目付は、 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $80\text{g}/\text{m}^2$ である必要がある。 $15\text{g}/\text{m}^2$ 未満では、セパレータとしての十分な強度のものは得られず、また、 $80\text{g}/\text{m}^2$ を越えると、セパレータを薄膜化することができないため好ましくない。特に二次電池用セパレータとして用いる場合は、より薄膜化が要求され、好ましくは $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $60\text{g}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $15\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下であるものがよい。また、リチウム一次電池用セパレータとして用いられる場合は、好ましくは $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上8

0g/m²以下、さらに好ましくは40g/m²以上70g/m²以下であるものがよい。

【0012】本発明で用いられるメルトブロー不織布を構成する繊維の平均繊維径は、1.0μm以上6.0μm以下、好ましくは1.2μm以上5.0μm以下、さらに好ましくは1.5μm以上3.0μm以下であるものがよい。1.0μm未満では、十分な強度が得られず、また6.0μmを越えると、薄膜化しにくいと同時にポアサイズの大きなものしか得られないため好ましくない。

【0013】本発明で用いられるメルトブロー不織布において、その通気量は1cc/秒・cm²以上20cc/秒・cm²以下、好ましくは5cc/秒・cm²以上15cc/秒・cm²以下であるものがよい。すなわち、1cc/秒・cm²未満では、十分な電解液が保持されず、また20cc/秒・cm²を越えると、保持する電解液量が多くなりすぎる、またはセパレータが厚くなる等により、安全性、効率が悪くなるため好ましくない。

【0014】本発明におけるメルトブロー不織布の厚みは、用途によって任意の値のものが使用されるが、たとえばリチウムイオン電池などの二次電池用セパレータとして用いられる場合、好ましくは15~50μm、さらに好ましくは15~30μmの範囲である。15μm未満では、十分な強度が維持されず、50μmを越えると電気抵抗が大きくなりすぎて電池としての効率が悪化するため好ましくない。また、高出力型電池あるいはリチウム一次電池用セパレータとして用いる場合、その厚みとしては、好ましくは50~150μm、より好ましくは50~100μmの範囲であるものがよい。50μm未満では耐熱性が不十分であり、150μmを越えると電池の小型化ができず、かつその効率も悪化するため好ましくない。

【0015】本発明におけるメルトブロー不織布の引張強度は0.5kg/5cm以上であるのが好ましい。引張強度が0.5kg/5cm未満の場合、電池として加工するときに破れ、しわ等の問題があり好ましくない。

【0016】本発明のメルトブロー不織布は、通常の方法で作製することができるが、ポリフェニレンサルファイドは、融点が高くて、分解温度が融点に近いことから注意が必要である。以下にその作製方法の一例を示すがこれに限定されない。図1のような一般的なメルトブロー製布装置を用いる。紡出ノズル1から吐出されたポリマはその両サイドに設けられた熱風噴射口2から噴射されるガスで繊維化し、この紡出繊維3を捕集装置4でシート状に捕集し、巻取装置5で巻き取る。得られた不織布はカレンダー加工によって所定の厚みに調整される。もちろん、巻取装置の前にカレンダー装置を設け、インラインで厚みを調整することもできる。紡糸時のポリマーの熔融粘度は50~700ポイズであるのが好ましい。50ポイズ未満では、短繊維シートとなり強度が

弱いシートとなり、また700ポイズを超えると、多量の熱風が必要となり、安定した繊維化ができないため好ましくない。また、ポリマの吐出量は、0.1~5.0g/分・ノズルであるのが望ましい。これらの範囲をはずれると、ポリマ滞留時間あるいは紡糸温度の影響で、ポリマ分解、ゲル化、炭化物の発生、ノズル詰まりといったトラブルの原因となり、安定紡糸ができなくなるため好ましくない。熱風量については特に限定されず、不織布の繊維径に応じて適宜決定される。また、ポリフェニレンサルファイドは融点と分解温度が近く、比較的融点に近い温度で紡糸されるため、冷却されやすいので、捕集までの間を、保温装置6で保温しながら捕集するのも好ましく行われる。また、捕集後にプレスロール7で捕集した繊維シートを押さえることも好ましく行われる。また、厚みおよび通気量を調整するためのカレンダー加工も好ましく行われる。

【0017】本発明で用いられるメルトブロー不織布において、厚みを調整するに際し加熱加圧による平滑化加工するのが好ましい。すなわち、熱カレンダーにより厚みを調整すると同時に、シートの歪みを取り、かつその厚み形状を安定させる。加熱の温度はセパレータの厚みや使用条件にもより特に限定されないが、80~180℃が好ましくより好ましくは100~150℃の範囲がよい。温度が80℃以下では、安定化が図れず、180℃を越えると、フィルムの応力によるしわが付きやすくなるため好ましくない。

【0018】

【実施例】以下実施例により、本発明を詳細に、かつ、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、実施例中の物性値は、下記の方法で測定した。

【0019】＜目付＞作製した不織布から10cm角の試験片を、幅方向と長さ方向の、それぞれ10枚ずつ、計100枚の試料をサンプリングし、その重量の平均値として求めた。

【0020】＜厚み＞上記、目付を測定した試料の厚みを、テクロック社製厚み計で測定し、その平均値として求めた。

【0021】＜平均繊維径＞作製した不織布の10カ所をランダムに選び、1000倍の倍率で電子顕微鏡写真を撮り、それぞれの写真から10本ずつ、合計100本の繊維径を測定し、その平均値として求めた。

【0022】＜通気量＞JIS L 1096フラジール方に準拠して測定した。

【0023】＜引張強度＞作製した不織布から、幅5cm、長さ20cmの試料を5本作製し、テンシロン引張試験機を用いて、つかみ間隔10cm、引張速度10cm/分でそれぞれ測定し、その破断強力の平均値として求めた。

【0024】＜耐熱性＞作製した不織布をサンプリング

し、それを金属板で挟んだものを、その電気抵抗を測定しながら電気炉中で昇温し、不織布の収縮、熔融、燃焼等により短絡を起こす温度を測定した。その温度が180℃以上を合格とした。

【0025】＜電解液保持性＞エチレンカーボネート：ジエチルカーボネートの比が、1：1である混合溶媒に、0.5 mol/l となるように、 LiClO_4 を溶解させて電解液を調整した。この電解液を、実際に作製した不織布に保持させて、その状態を目視判定した。

【0026】実施例1

図1の装置を用いてポリフェニレンサルファイド（東レ製、M2888）を原料として、目付15g/m²、平均繊維径1.8μmのメルトブロー不織布を作製した。この不織布を温度180℃の条件で、厚みが18μmになるように加熱加圧処理した。得られた不織布の強度は2kg/5cm、通気量は5cc/秒・cm²であった。また、この不織布の物性を評価したところ、耐熱性、電解液保持性はともに良好で、電池セパレータ用として適した素材であった。

【0027】実施例2

実施例1において、目付を30g/m²、平均繊維径を3.0μm、厚みを60μmとした以外は、実施例1と同様にして不織布を作製した。得られた不織布の強度は5kg/5cm、通気量は15cc/秒・cm²であった。また、この不織布の物性を評価したところ、耐熱性、電解液保持性はともに良好で、電池セパレータ用として適した素材であった。

【0028】比較例1

実施例2において、加熱加圧処理を行わない以外は実施例2と同様にして不織布を作製した。得られた不織布の厚みは200μm、強度は5kg/5cm、通気量は70cc/秒・cm²であった。また、この不織布の物性を評価したところ、耐熱性良好であったが、電解液保持性は電解液が不織布より漏れ出てきて、電池セパレータ用としては不適であった。

【0029】比較例2

実施例2において、原料をポリプロピレンとし、熱カレンダー温度を100℃とした以外は実施例2と同様にした。得られた不織布の厚みは60μm、強度は2kg/5cm、通気量は18cc/秒・cm²であった。この不織布の耐熱性を測定したところ、150℃で不織布が熔融してしまった。

【0030】比較例3

実施例1において、加圧条件を変更し厚み13μmの不織布を得た。この不織布の強度は2kg/cm²であり、通気量は0.5cc/秒・cm²であった。また、この不織布の耐熱性は十分であったが、電解液を保持することができなかった。

【0031】比較例4

実施例1において、目付を10g/m²、平均繊維径を1.5μm、厚みを10μmとした以外は、実施例1と同様にして不織布を作製した。得られた不織布の通気量は15cc/秒・cm²であったが、強度は0.4kg/5cmと不十分なものであった。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解質電池用セパレータとして、電解液保持性や強度等の機能に優れ、かつ、セパレータの薄膜化ができる上に、電池の小型化や高容量化まで図れる優れたものを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解質電池セパレータに用いられるメルトブロー不織布を製造する製造装置の一例の概略図である。

【符号の説明】

- 1：紡出ノズル
- 2：熱風噴射口
- 3：紡出繊維
- 4：捕集装置
- 5：巻取装置
- 6：保温装置
- 7：プレスロール

【図1】

